

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320246

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

---

(51)Int.Cl. C08F 10/02  
C08F 4/642

---

(21)Application number : 04-132995

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1992

(72)Inventor : NAKANAGA KENJI  
FUNABASHI HIDEO

---

(54) PRODUCTION OF ETHYLENIC POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce an ethylenic polymer stably at a high efficiency.

CONSTITUTION: An ethylenic polymer is produced by polymerizing ethylene or copolymerizing ethylene with at least one other  $\alpha$ -olefin and/or at least one nonconjugated diene in the presence of a catalyst comprising a compd. of a transition metal of the group IVB of the periodic table, a compd. which reacts with the transition metal compd. to form an ionic complex, and an organoaluminum compd. at a temp. higher than the m. p. of the objective ethylenic polymer.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3262137

[Date of registration] 21.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 04.12.2003

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the alpha olefin of an at least the ethylene or the ethylene, and a kind as a raw material, and/or a copolymer with nonconjugated diene — manufacture — hit — as a catalyst — the [ (a) periodic table ] — IVB the manufacture approach of the ethylene system polymer characterize by the polymerization or to copolymerize at the temperature more than the melting point of the ethylene system polymer which should be manufacture, use the compound and the (c) organoaluminium compound which react with a group transition metals compound and (b) transition metals compound, and form the complex of ionicity as a principal component.

[Claim 2] A component (a) is a general formula (I) – (IV).

CpMR1 a R2 b R3 c ... (I)

Cp2 MR1 a R2 b ... (II)

(Cp-Ae-Cp) MR1 a R2 b ... (III) MR1 a R2 b R3 c R4 d ... (IV)

the inside of a formula, and M — the [ periodic table ] — IVB group transition metals and Cp may show an annular unsaturated hydrocarbon radical or a chain-like unsaturated hydrocarbon radical, R1, R2, R3, and R4 may show the ligand, the chelated ligand, or Lewis base of sigma bond nature independently, respectively, and, as for these, the same things may also differ mutually. Moreover, A shows bridge formation of covalent bond and e shows the integer of 0–6. a, b, c, and d show the integer of 0–4 independently, respectively. The manufacture approach according to claim 1 which is the compound expressed with either.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to stability and the method of manufacturing an ethylene system polymer efficiently about the manufacture approach of an ethylene system polymer, without using a lot of detailed organic aluminum.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the catalyst which consists of the metallocene compound and aluminosilane of transition metals was proposed as a new homogeneous catalyst (JP, 58-19309, A). Although this catalyst had copolymeric [ which is very high activity and was excellent ], it had problems, such as needing aluminosilane in large quantities. On the other hand, the polymerization method of the alpha olefin using the specific boron complex and specific metallocene compound containing ammonium as a catalyst is also shown (Patent Publication Heisei No. 502036 [ one to ] official report). However, the catalyst used by this approach has remarkably low polymerization activity, and it is difficult to use industrially. Then, this invention persons' research consortium proposed using the catalyst which uses as a principal component a transition-metals compound, the compound which reacts with a transition-metals compound and forms the complex of ionicity, and an organoaluminum compound as an approach of manufacturing an alpha olefin system polymer efficiently, without using a lot of organoaluminum compounds (Japanese-Patent-Application-No. No. 339523 [ three to ] specification). However, by this proposal, the slurry polymerization is performed, the ethylene system polymer obtained may have bad operability, such as adhering to a reaction container, and it cannot say it as the manufacture approach of a fully efficient ethylene system polymer. On the other hand, operability etc. is improved and using the catalyst which supported the catalyst component to support is proposed as an approach of manufacturing a polymer stably and efficiently (the international public presentation 91/No. 09882 official report, JP, 3-234709, A, Japanese-Patent-Application-No. No. 19558 [ four to ] specification). However, by this approach, in order to support a catalyst component to support, a special catalyst preparation facility is required and great facility cost starts. Furthermore, since preparation of a catalyst becomes complicated, there is a fault it becomes impossible to acquire a required catalyst enough.

[0003]

[Means for Solving the Problem] then, the result examined wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned problem — the [ periodic table ] — IVB while use the catalyst containing the compound and organoaluminum compound which react with a group transition metals compound and a transition metals compound, and form the complex of ionicity, it found out that the ethylene system polymer make into the purpose could be obtained by set it as the temperature more than the melting point of the polymer which should generate polymerization temperature. This invention is completed based on this knowledge.

[0004] Namely, this invention is in charge of manufacturing the alpha olefin of at least ethylene or ethylene, and a kind, and/or a copolymer with nonconjugated diene as a raw material. as a catalyst — the [ (a) periodic table ] — IVB The compound and the (c) organoaluminum compound which react with a group transition-metals compound and (b) transition-metals compound, and form the complex of ionicity are used as a principal component. The manufacture approach of the ethylene system polymer characterized by the polymerization or copolymerizing at the temperature more than the melting point of the ethylene system polymer which should be manufactured is offered.

[0005] In this invention, ethylene or ethylene, at least one sort of alpha olefins, and/or nonconjugated diene are used as a raw material. That is, ethylene may be used independently, and more than one sort or it of ethylene and other alpha olefins may be used together, or ethylene, one sort, or the nonconjugated diene beyond it may be used together. Furthermore, ethylene, at least one sort of alpha olefins, and at least one sort of nonconjugated diene can also be used. As an alpha olefin, here, for example Straight chain-like monoolefins, such as a propylene and 1-butene; 1-hexene; 1-octene; 1-nonene; 1-decene; 1-undecene; 1-dodecane, 3-methylbutene-1; 3-methylpentene-1; 4-methylpentene-1; 2-methylhexene-1; — 2, 2, the branched chain monoolefin of 4-trimethylpentene-1 gradient, and the monoolefin further permuted by nuclei, such as styrene, can be mentioned. Moreover, as nonconjugated diene, the disubstituted diol fin which has the shape of a straight chain and branched chain of carbon numbers 6-20 is desirable. For example, 1, 5-hexadiene; 1, 6-heptadiene; 1, 7-octadiene; 1, 8-nonadiene; 1, 9-decadiene; 2, the 5-dimethyl-1, 5-hexadiene; 1, 4-dimethyl-4-tert-butyl-2, 6-heptadiene, etc. are mentioned. Furthermore, end methylene system ring type dienes, such as polyenes, such as 1, 5, and 9-decatriene, or 5-vinyl-2-norbornene, can be used.

[0006] as the catalyst used for this invention — the [ (a) periodic table ] — IVB The compound and the (c) organoaluminum compound which react with a group transition-metals compound and (b) transition-metals compound, and form the complex of ionicity are used as a principal component. As a compound used as a (a) catalyst component in this invention, it is general formula CpMR1 a R2 b R3 c. ... (I)

Cp2 MR1 a R2 b ... (II)

(Cp-Ae-Cp) MR1 a R2 b ... (III) or general formula MR1 a R2 b R3 c R4 d ... (IV)

It comes out and the compound shown and its derivative are suitable. said general formula (I) - (IV) — setting — M — the [ , such as titanium, a zirconium, or a hafnium, / periodic-table ] — IVB Group transition metals are shown and Cp shows annular unsaturated hydrocarbon radicals, such as a cyclopentadienyl group, a substituent cyclopentadienyl group, an indenyl group, a permutation indenyl group, a tetrahydro indenyl group, a permutation t trahydro indenyl group, a fluorenyl group, or a permutation fluorenyl group, or a chain-like unsaturated hydrocarbon radical. R1, R2, and R3 And R4 Ligands, such as a ligand of sigma bond nature, a chelated ligand, and a Lewis'base, are shown independently, respectively. As a ligand of sigma bond nature Specifically A hydrogen atom, an oxygen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the alkoxy group of carbon numbers 1-20, The aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of carbon numbers 6-20, The acyloxy radical of carbon numbers 1-20, an allyl group, a permutation allyl group, the substituent containing a silicon atom, etc. can be illustrated, and an acetylacetonato radical, a permutation acetylacetonato radical, etc. can be illustrated as a chelated ligand. A shows bridge formation by covalent bond. a, b, c, and d are the integer of 0, or 1-4 independently, r spectively. e shows the integer of 0, or 1-6. R1, R2, and R3 R4 [ and ] — the — two or more may join together mutually and it may form a ring. When Above Cp has a substituent, this substituent has the desirable alkyl group of carbon numbers 1-20. (II) In a formula and (III) a formula, two Cp(s) may be the same and may differ mutually.

[0007] as the substituent cyclopentadienyl group in the above-mentioned general formula (I) - (III) — methylcyclopentadienyl radical, ethylcyclopentadienyl radical; isopropyl cyclopentadienyl group; 1, 2-dimethylcyclopentadienyl radical; tetramethylcyclopentadienyl radical; 1, and 3-dimethylcyclopentadienyl radical; — 1, 2, and 3-trimethylcyclopentadienyl radical; — a 1, 2, and 4-trimethylcyclopentadienyl radical; pentamethylcyclopentadienyl group; trimethylsilylcyclopentadienyl radical etc. is mentioned. Moreover, R1 -R4 in an above (I) - (IV) type As an example As a halogen atom, for example, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, As an alkyl group of carbon numbers 1-20, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, As an alkoxy group of carbon numbers 1-20, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a phenoxy group, As the aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of carbon numbers 6-20, a phenyl group, a tolyl group, a xyl group, benzyl, As an acyloxy radical of carbon numbers 1-20, heptadecyl carbonyloxy group, As a substituent containing a silicon atom, a trimethylsilyl radical, a methyl group (trimethylsilyl), As a Lewis base, ether, such as wood ether, diethylether, and a t trahydrofuran, Ester, such as thioether, such as tetrahydrothiophene, and ethyl benzoate Acetonitrile; Amines, such as nitril, such as a benzonitrile, trimethylamine; triethylamine; tributylamine; N.N-dimethylaniline; pyridine; 2, and a 2'-bipyridine; phenanthroline, Triethyl phosphine; as phosphines, such as triphenyl phosphine, and chain-like unsaturated hydrocarbon ethylene; — butadiene; — 1-pentene; — isoprene; — pentadiene; — as 1-hexenes and these derivatives, and annular unsaturated hydrocarbon benzene; — toluene; — xylene; — cycloheptatriene; — cyclo-octadiene; — cyclooctatriene; — cyclo-octatriene, these derivatives, etc. are mentioned. Moreover, as bridge formation by the covalent bond of A in the above-mentioned (III) formula, methylene bridge formation, dimethyl m thylene bridge formation, ethylene bridge formation, 1, and 1'-cyclo hexylene bridge formation, dimethyl silylene bridge formation, a dimethylgermirene crosslinking, dimethyl SUTANIREN bridge formation, etc. are mentioned, for example.

[0008] As a compound expressed with said general formula (I) For example Trimethyl titanium, (Pentamethylcyclopentadienyl) Triphenyl titanium, (Pentamethylcyclopentadienyl) Tribenzyl titanium, (Pentamethylcyclopentadienyl) TORIKURORO titanium, (Pentamethylcyclopentadienyl) Trimethoxytitanium, (Pentamethylcyclopentadienyl) Trimethyl titanium, (Cyclopentadienyl) Triphenyl titanium, (Cyclopentadienyl) Tribenzyl titanium, (Cyclopentadienyl) TORIKURORO titanium, (Cyclopentadienyl) Trimethoxytitanium, (Cyclopentadienyl) Dimethyl (Cyclopentadienyl) Titanium, (Methoxy) Trimethyl titanium, (Methylcyclopentadienyl) Triphenyl titanium, (Methylcyclopentadienyl) Tribenzyl titanium, (Methylcyclopentadienyl) TORIKURORO titanium, (Methylcyclopentadienyl) Dimethyl (Methylcyclopentadienyl) Titanium, TORIKURORO (dimethylcyclopentadienyl) titanium, TORIKURORO (trimethylcyclopentadienyl) titanium, trimethyl (trimethylcyclopentadienyl) titanium, TORIKURORO (tetramethylcyclopentadienyl) titanium, etc., (Methoxy) Furthermore in these, the compound which permuted titanium by the zirconium or the hafnium is mentioned.

[0009] As a compound expressed with said general formula (II) For example, a screw Dimethyl titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Diphenyl titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Diethyl titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Dibenzyl titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Dimethoxy titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Dichloro titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Dihydrido titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Monochloro mono-hydride titanium, a screw (Cyclopentadienyl) Dimethyl titanium, a screw (Methylcyclopentadienyl) Dichloro titanium, a screw (Methylcyclopentadienyl) Dibenzyl titanium, a screw (Methylcyclopentadienyl) Dimethyl titanium, a screw (Pentamethylcyclopentadienyl) Dichloro titanium, a screw (Pentamethylcyclopentadienyl) Dibenzyl titanium, a screw (Pentamethylcyclopentadienyl) Chloro methyl titanium, screw (pentamethylcyclopentadienyl) hydrido methyl titanium, dichloro (pentamethylcyclopentadienyl (cyclopentadienyl)) titanium, etc., (Pentamethylcyclopentadienyl) Furthermore in these, the compound which permuted titanium by the zirconium or the hafnium is mentioned.

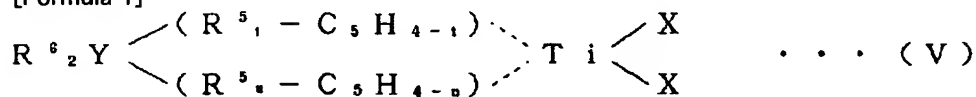
[0010] moreover, as a compound expressed with said general formula (III) For example, an ethylene screw Dimethyl titanium, an ethylene screw (Indenyl) (Indenyl) dichloro titanium An ethylene screw Dimethyl titanium, an ethylene screw (Tetrahydro indenyl) Dichloro titanium, dimethyl silylene screw (cyclopentadienyl) dimethyl titanium, dimethyl silylene screw (cyclopentadienyl) dichloro titanium, isopropylidene (cyclopentadienyl) (Tetrahydro indenyl) Dimethyl titanium, isopropylidene (9-fluorenyl) (Cyclopentadienyl) Dichloro titanium, [phenyl (9-fluorenyl) Methylene] (Methyl) (9-fluorenyl) Dimethyl titanium, diphenylmethylene (Cyclopentadienyl) (Cyclopentadienyl) Dimethyl titanium, ethylene (9-fluorenyl) (9-fluorenyl) Dimethyl titanium, cyclohexa RIDEN (Cyclopentadienyl) (9-fluorenyl) Dimethyl titanium, cyclo pen dust DIN (Cyclopentadienyl) (9-fluorenyl) Dimethyl titanium, cyclo butylidene (Cyclopentadienyl) (9-fluorenyl) Dimethyl titanium, dimethyl silylene (Cyclopentadienyl) (9-fluorenyl) Dimethyl titanium, dimethyl silylen screw (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) dichloro titanium, dimethyl silylene screw (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) dimethyl titanium, dimethyl silylene SUBISU (Cyclopentadienyl) (Indenyl) Dichloro titanium etc. permutes titanium by the zirconium or the hafnium in these further, and a compound is mentioned.

[0011] furthermore, as a compound expressed with said general formula (IV) For example, tetramethyl titanium, tetra-benzyl titanium, tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetrabutoxytitanium, tetra-chloro titanium, tetrabromo titanium, butoxy TORIKURORO titanium, butoxy dichloro titanium, a screw (2, 5-G t-butyl phenoxy) The compound which permuted [ in / further / screw / (acetylacetonato) / dimethyl titanium, screw (2, 5-G t-butyl phenoxy) dichloro titanium, / titanium / these ] titanium by the zirconium or the hafnium is mentioned.

[0012] furthermore, this invention — setting — as (a) catalyst component — the inside of said general formula (III) — two conjugation cyclopentadienyl groups (however, at least one piece is a substituent cyclopentadienyl group), permuting [ a permutation or / no ], — IVA of the periodic table the [ which makes a ligand the multiplex ligating property compound each other combined through the element chosen from a group / periodic table ] — IVB A group transition-metals compound can be used suitably. As such a compound, it is a general formula (V), for example.

[0013]

[Formula 1]



[0014] It can come out and the compound expressed or its derivative can be mentioned.

[0015] Y in said general formula (V) is carbon, silicon, germanium or a tin atom, and R5t-C5 H4-t. And R5 u-C5 H4-u A substituent cyclopentadienyl group, and t and u show the integer of 1-4, respectively. Here, it is R5. A hydrogen atom, a silyl radical, or a hydrocarbon group is shown, and even if mutually the same, you may differ. Moreover, it is R5 on the carbon of at least one of the two of the next door of the carbon combined with cyclopentadienyl group of at least one of the two at Y. It exists. R6 A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20 or the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, or an arylated alkyl radical is shown. X shows a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, an arylated alkyl radical, or the alkoxy group of carbon numbers 1-20. Even if X is mutually the same, it may differ, and it is R6. You may differ, even if mutually the same.

[0016] as the substituent cyclopentadienyl group in the above-mentioned general formula (V) — methylcyclopentadienyl radical; ethylcyclopentadienyl radical; isopropyl cyclopentadienyl group; 1, 2-dimethylcyclopentadienyl radical; 1, and 3-dimethylcyclopentadienyl radical; — 1, 2, and 3-trimethylcyclopentadienyl radical; — 1, 2, and 4-trimethylcyclopentadienyl radical etc. is mentioned. As an example of X, as a halogen atom, as an alkyl group of F, Cl, Br, I, and carbon numbers 1-20 A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, A phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, benzyl, etc. ar mentioned as an alkoxy group of carbon numbers 1-20 as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a phenoxy group, the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, or an arylated alkyl radical. R6 As an example, a methyl group, an ethyl group, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, benzyl, etc. ar mentioned. As a compound of such a general formula (V), dimethyl silylene screw (2, 3, 5-trimethylcyclopentadienyl) titanium dichloride and the compound which permuted titanium by the zirconium or the hafnium further can be mentioned, for example.

[0017] In the approach of this invention, the compound which reacts with a transition-metals compound and forms the complex of ionicity as a (b) catalyst component is used. as this compound — the [ of the catalyst component (aforementioned / a /) / periodic table ] — IVB although anything can be used if it reacts with a group transition-metals compound and the complex of ionicity can be formed, the compound with which a cation and two or more radicals consist of an anion combined with the element, especially the coordination complex compound with which a cation and two or more radicals consist of an anion combined with the element are used suitably — things can be carried out. As a compound with which such a cation and two or more radicals consist of an anion combined with the element General formula ([L1-R7] k+) p q ([M3 Z1 Z2 .. Zn](n-m)-) ... (VI) or ([L2] k+) p q ([M4 Z1 Z2 .. Zn](n-m)-) ... (VII)

((However, L2 is M5, R8 R9 M6, R103 C, or R11M6) Among a formula) L1 A L wis base and M3 And M4 They ar VB group of the periodic table, and VIB, respectively. A group, a VIIB group, a VIII group, and IB A group and IIB A group, an IIIA group, and IVA The element chosen from a group and VA group, They are an IIIA group and IVA preferably. The element chosen from a group and VA group, M5 And M6 They are the IIIB group of the periodic

table, and IVB, respectively. A group, VB group, and VIB A group, a VIIB group, a VIII group, and IA A group and IB A group and IIA A group and IIB The element chosen from a group and a VIIA group, Z1 - Zn, respectively A hydrogen atom, a dialkylamino radical, the alkoxy group of carbon numbers 1-20, the aryloxy group of carbon numbers 6-20, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, an arylated alkyl radical, The halogenation hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, the acyloxy radical of carbon numbers 1-20, an organic metalloid radical, or a halogen atom is shown, and they are Z1 - Zn. Two or more [ the ] may combine with each other, and it may form the ring. R7 A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, an alkyl aryl radical, or an arylated alkyl radical is shown, and it is R8. And R9 A cyclopentadienyl group, a substituent cyclopentadienyl group, an indenyl group or a fluorenyl group, and R10 show the alkyl group, the aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of carbon numbers 1-20, respectively. R11 shows large annular ligands, such as a tetra-phenyl porphyrin and a phthalocyanine. m is M3 and M4. The integer of 1-7 and n are [ the integer of 1-7 and p of the integer of 2-8 and k ] one or more integers and  $q=(pxk)/(n-m)$  in the ionic valence of [L1-R7] and [L2] at a valence. It is the compound expressed.

[0018] Here, it is the above L1. As an example of a Lewis base shown Ammonia, monomethylamine, an aniline, dimethylamine, diethylamine, N-methylaniline, a diphenylamine, a trimethylamine, triethylamine, n butylamine, N,N-dimethylaniline, a methyl diphenylamine, a pyridine, p-BUROMO-N, N-dimethylaniline, p-nitro -Amines, such as N and N-dimethylaniline, Phosphoretted hydrogen, such as triethyl phosphoretted hydrogen, triphenylphosphine, and diphenyl phosphoretted hydrogen Ester, such as thioether, such as ether, such as wood ether, diethylether, a tetrahydrofuran, and dioxane, a diethyl thioether, and tetrahydrothiophene, and ethyl benzoate, is mentioned.

[0019] Moreover, M3 And M4 As an example, it is B, or P and M5 preferably, such as B, aluminum, Si, P, As, and Sb. As an example, it is M6, such as Li, Na, Ag, Cu, Br, and I. Mn, Fe, Co, nickel, Zn, etc. are mentioned as an example. Z1 - Zn As an example, as a dialkylamino radical, for example A dimethylamino radical, a diethylamino radical, As an alkoxy group of carbon numbers 1-20, a methoxy group, an ethoxy radical, an n-butoxy radical, As an aryloxy group of carbon numbers 6-20, a phenoxy group, 2, 6-dimethyl phenoxy group, a naphthyloxy radical, As an alkyl group of carbon numbers 1-20, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, As the aryl group, alkyl aryl radical, or arylated alkyl radical of carbon numbers 6-20 A phenyl group, p-tolyl group, benzyl, a 4-t-butylphenyl radical, 2, 6-dimethylphenyl radical, 3, 5-dimethylphenyl radical, 2, 4-dimethylphenyl radical, 2, 3-dimethylphenyl radical, As a halogenation hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, p-fluoro phenyl group, 3, a 5-difluoro phenyl group, a pentachlorophenyl group, 3 and 4, 5-trifluoro phenyl group, a pentafluorophenyl radical, 3, 5-JI (trifluoromethyl) phenyl group, A 5 methyl antimony radical, a trimethylsilyl radical, a trimethyl gel mill radical, a diphenyl arsine radical, a dicyclohexyl antimony radical, and a diphenyl boron radical are mentioned as F, Cl, Br, I, and an organic metalloid radical as a halogen atom. R7, the thing previously mentioned as an example of R10, and the same thing are mentioned. R8 And R9 As an example of a substituent cyclopentadienyl group, what was permuted by alkyl groups, such as a methylcyclopentadienyl radical, a butylcyclopentadienyl radical, and a pentamethylcyclopentadienyl group, is mentioned. Here, the number of alkyl groups with which alkyl groups are usually 1-6, and the carbon number was permuted is an integer of 1-5.

[0020] In the compound of the above-mentioned general formula (VI) and (VII), it is M3 and M4. What is boron is desirable. Specifically, the following can use it suitably especially in the compound of a general formula (VI) and (VII). for example, as a compound of a general formula (VI) Tetra-phenyl triethyl borate ammonium, tetra-phenyl boric acid Tori (n-butyl) ammonium, tetra-phenyl boric acid trimethylammonium, tetra-phenyl boric acid tetraethylammonium, tetra-phenyl methyl borate Tori Ammonium, tetra-phenyl boric acid benzoRUTORI (n-butyl) Ammonium, tetra-phenyl boric acid dimethyl diphenyl ammonium, tetra-phenyl methyl borate triphenyl ammonium, tetra-phenyl trimethyl borate anilinium, tetra-phenyl methyl borate pyridinium, (n-butyl) Tetra-phenyl boric acid benzyl pyridinium, tetra-phenyl methyl borate (2-cyano pyridinium), Tetra-phenyl trimethyl borate sulfonium, tetra-phenyl boric acid benzyl methyl sulfonium, tetrapod (pentafluorophenyl) triethyl borate ammonium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid Tori (n-butyl) ammonium, a tetrapod Boric acid triphenyl ammonium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid tetrabutylammonium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid tetraethylammonium, and tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid [MECHIRUTORI (Pentafluorophenyl) Ammonium], a tetrapod (n-butyl) Boric acid [benzoRUTORI (Pentafluorophenyl) Ammonium], a tetrapod (n-butyl) Methyl borate diphenyl ammonium, tetrapod (pentafluorophenyl) methyl borate triphenyl ammonium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl diphenyl ammonium, a tetrapod (Pentafluorophenyl) Boric acid anilinium, a tetrapod (Pentafluorophenyl) Methyl borate anilinium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl anilinium, tetrapod (pentafluorophenyl) trimethyl borate anilinium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl (m-nitro anilinium), (Pentafluorophenyl) Tetrapod (pentafluoro phenylmethyl) boric acid dimethyl (p-BUROMO anilinium), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid pyridinium, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (p-cyano pyridinium), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (N-methyl pyridinium), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (N-benzyl pyridinium), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (O-cyano-N-methyl pyridinium), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (p-cyano-N-methyl pyridinium), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (p-cyano-N-benzyl pyridinium), A tetrapod Trimethyl borate sulfonium, (Pentafluorophenyl) A tetrapod Boric acid benzyl dimethyl sulfonium, (Pentafluorophenyl) Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid t tra-FERU phosphonium, tetrapod (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) boric acid dim thyl anilinium, a hexafluoro arsenic acid tri thyl ammonium tow, tc. are mentioned.

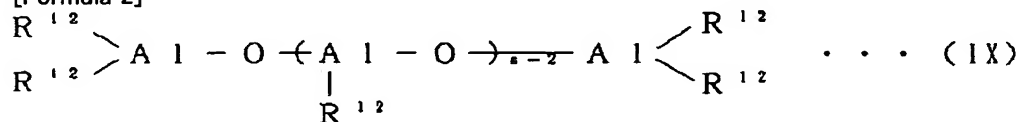
[0021] On the other hand as a compound of a general formula (VII), tetra-phenyl boric acid ferro SENIUMU, t tra-phenyl boric acid silver, tetra-ph nyl boric acid trityl, tetra-phenyl boric acid (t tra-phenyl porphyrin manganese), A tetrapod Boric acid ferro SENIUMU, a tetrapod (Pentafluorophenyl) Boric acid d camethyl ferro SENIUMU, tetrapod

(pentafluorophenyl) boric acid acetyl ferro SENIUMU, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid formyl ferro SENIUMU, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid cyano ferro SENIUMU, a tetrapod (Pentafluorophenyl) Boric acid silver, a tetrapod (Pentafluorophenyl) Boric acid trityl, a tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid lithium, tetrapod (pentafluorophenyl) sodium borate, tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (tetra-phenyl porphyrin manganese), (Pentafluorophenyl) Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (tetra-phenyl porphyrin iron chloride), Tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid (tetra-phenyl porphyrin zinc), silver tetrafluoborate, silver hexafluoroarsenate, hexafluoro antimonie acid silver, etc. are mentioned. moreover — As said general formula (VI) and a compound of an except (VII), Tori (pentafluorophenyl) boric acid, Tori [3 and 5-JI (trifluoromethyl) phenyl] boric acid, triphenyl boric acid, etc. can be used, for example.

[0022] Consider as the organoaluminium compound used as a (c) component, and if it carries out in this invention, general formula (VIII)  $R_{12}r AlQ_{3-r} \dots$  (VIII) (hydrocarbon groups, such as an alkyl group of 1-12, an alkenyl radical, and an arylated alkyl radical, and Q show the alkoxy group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1-20 preferably, and r is the number of 1-3. the inside of a formula, and  $R_{12}$  — carbon numbers 1-20 —) The compound, general formula (IX) which are expressed

[0023]

[Formula 2]



[0024] ( $R_{12}$  is the same as the above among a formula.) s — polymerization degree — being shown — usually — 3-50 — it is the integer of 7-40 preferably. The chain-like aluminosiloxane expressed and general formula (X)

[0025]

[Formula 3]



[0026] (—  $R_{12}$  and s are the same as the above among a formula.) — the annular alkyl aluminosiloxane expressed can be mentioned.

[0027] A thing desirable in the compound of said general formula (VIII), (IX), and (X) is a with a carbon numbers of three or more alkyl group, the alkyl group content aluminium compound which \*\*\*\*\* a branching alkyl group at least especially, or aluminosiloxane. Especially a desirable thing is triisobutylaluminum or with a polymerization degree of seven or more aluminosiloxane. High activity can be acquired when this triisobutylaluminum, with a polymerization degree of seven or more aluminosiloxane, or such mixture are used. What is necessary is for there to be especially no limit about the means, and just to make it react according to a well-known approach, although the method of contacting alkylaluminum and condensing agents, such as water, is mentioned as a manufacturing method of said aluminosiloxane. For example, there is an approach to which dissolve \*\* organoaluminium compound in the organic solvent, add the organoaluminium compound at the beginning at the time of the approach of contacting this in water, and \*\* polymerization, make trialkylaluminum react to the approach and \*\* tetra-ARUKIRUJI aluminosiloxane to which the water of crystallization contained in the approach of adding water behind, \*\* metal salt, etc. and the water of adsorption to an inorganic substance or the organic substance are made to react with an organoaluminium compound, and water is made to react further.

[0028] Moreover, said general formula (VIII) As an example of a compound expressed, trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, triisobutylaluminum, dimethyl aluminum chloride, a diethylaluminium chloride, methyl aluminum dichloride, ethyl aluminum dichloride, a dimethyl aluminum fluoride, a diisobutyl aluminum hydride, a diethyl aluminum hydride, ethylaluminium sesquichloride, etc. are mentioned.

[0029] In the approach of this invention, the catalyst which consists of combination of the (1) aforementioned (a) component, the (b) component, and the (c) component may be used as a polymerization catalyst (\*\*), and the reactant which the (2) aforementioned (a) component, the (b) component, and the (c) component were contacted beforehand, and was obtained may be used. About the amount of each catalyst component used in the approach of the above (1) (a) — a component — 0.0001 - 5 millimol / liter — desirable — 0.001 - 1 millimol / liter — (b) — a component — 0.0001 - 5 millimol / liter — desirable — 0.001 - 1 millimol / liter, and the (c) component — aluminum atom conversion — 0.01 - 500 millimol / liter — It is in the range of 0.05 - 100 millimol / liter preferably. and (b) component / (a) component mole ratio — 0.01-100 — it is preferably desirable 0.1-2000, and for 0.5-10, and (c) component / (a) component mole ratio to use each component, as it is in the range of 5-1000 preferably.

[0030] On the other hand, in the approach of the above (2), although the aforementioned (a) component, the (b) component, and the (c) component are contacted under an inert gas ambient atmosphere into an inert solvent Under the present circumstances, it is desirable for the (a) component to use each component, as 0.01 - 100 millimol / liter, and the (c) component are [ 0.01 - 100 millimol / liter, and the (b) component ] in the range of 0.1 - 1000 millimol / liter by aluminum atom conversion. 0.1 millimols / condition  $0.5 < [B] / [A] < 50.5 < [C] / [A] < 500$ , and liter < shown especially in a degree [A]

(— among a formula, in [A], the mol concentration of the (a) component in contacting space and [B] show the mol



concentration of the (b) component in contacting space, and [C] shows the mol concentration (aluminum atom conversion) of the (c) component in contacting space here.) — when filling, polymerization (\*\*) activity of contactant obtained improves remarkably. The improvement effectiveness of activity is not accepted for above-mentioned [B]/[A] or less by 0.5, and the (b) component is vainly used or more by five. Moreover, as for the improvement effectiveness of activity, 0.5 or less are [C]/[A] insufficient, or more by 500, the (c) component is used vainly and a lot of aluminum components remain in a product polymer. A catalytic-reaction rate has still later [A] in below 0.1 millimols / liter, and it is difficult to fully demonstrate the improvement effectiveness in activity.

[0031] This invention is the approach of manufacturing an ethylene system polymer using the above-mentioned raw material and a catalyst. the temperature more than the melting point of the ethylene system polymer which should add the above-mentioned raw material and a catalyst to the system of reaction, and should be manufactured in the polymerization (\*\*) of this ethylene system polymer — a polymerization — or what is necessary is just to copolymerize. Although there is especially no limit and it will select in this range suitably about this (\*\*) polymerization temperature if it is the temperature more than the melting point of the ethylene system polymer (the target ethylene system polymer) which should be manufactured, 100–350 degrees C is usually 120–250 degrees C preferably. Since the polymer to generate adheres to the wall of a reactor etc. at the temperature of under the melting point of an ethylene system polymer here, it is difficult to manufacture a polymer efficiently stably. On the other hand, at an elevated temperature, there is a case where the fall of catalytic activity is caused, such as exceeding 350 degrees C, not much. Moreover, as the approach of a polymerization (\*\*), although various approaches, such as a suspension polymerization, solution polymerization, or a vapor phase polymerization, are mentioned, elevated-temperature solution polymerization is desirable. Although there is especially no limit, as for the addition approach of a catalyst, it is desirable to dissolve beforehand the catalyst used for a polymerization (\*\*) in a solvent. When performing a solution (\*\*) polymerization, inert solvents, such as aromatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a hexane and a heptane, and a cyclohexane, benzene, and toluene, are mentioned that what is necessary is just the solvent used for the polymerization of the usual ethylene polymer as a polymerization solvent used. Moreover, raw material monomers, such as ethylene and an alpha olefin, can also be used as a solvent. furthermore — although the pressure in the case of a polymerization (\*\*) is not restricted, either — usually — 0–150 kg/cm<sup>2</sup> G — 0–100kg/cm<sup>2</sup> is G preferably.

[0032]

[Example] Next, although an example and the example of a comparison explain this invention in more detail, this invention is not limited to the following examples and examples of a comparison.

The pentafluorophenyl lithium prepared from synthetic BUROMO pentafluoro benzene 152 millimol of example 1(1) tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl anilinium and butyl lithium 152 millimol was made to react with the boron trichloride of 45 millimols in a hexane, and Tori (pentafluorophenyl) boron was obtained as a white solid-state. Tori (pentafluorophenyl) boron 41 millimol and pentafluorophenyl lithium 41 millimol which were obtained were made to react, and lithium tetrapod (pentafluorophenyl) boron was isolated as a white solid-state. Next, it is 11.4 millimol \*\*\*\* by making lithium tetrapod (pentafluorophenyl) boron 16 millimol and dimethylaniline hydrochloride 16 millimol react underwater, using tetrapod (pentafluorophenyl) boron dimethyl anilinium as a white solid-state. It checked that a product was the purpose product by proton nuclear magnetic resonance measurement (1 H-NMR) and isotope carbon nuclear magnetic resonance measurement (13 C-NMR).

[0033] (2) After the desiccation argon permuted the inside of the 1l. [ which carried out copolymerization desiccation ] polymerization reaction container with an agitator of ethylene and 1-octene, dry 420ml of toluene and 60ml of 1-octenes were taught, and the temperature up was carried out to 150 degrees C. Dry 20ml of toluene and 0.5ml (1.0 mols/(l.)) of hexane solutions of triisobutylaluminum, 3.0ml (2.0 millimols / liter) of toluene dispersion liquid of the tetrapod (pentafluorophenyl) boron dimethyl anilinium obtained in the above-mentioned example (1), and 8ml (0.5 millimols / liter) of toluene solutions of dicyclopentadienyl zirconium dichloride were put into catalyst injection tubing, and it introduced into ethylene gas and coincidence in the polymerization reactor. An ethylene partial pressure is 24kg/cm<sup>2</sup>. The polymerization was performed for 5 minutes at 150 degrees C, supplying ethylene gas so that it may maintain. The polymerization was suspended by introducing the isopropanol of an excessive amount after polymerization termination. The contents of a polymerization reactor were supplied in a lot of methanols, and were delimed. The polymer was filtered and classified, reduced pressure drying was carried out at 80 degrees C for 4 hours, and 68.3g of ethylene-octene copolymers with a melting point of 124 degrees C was obtained. The limiting viscosity number [eta] in 135 degrees C of the obtained polymer and a solvent decalin was 0.66 (deciliter/g).

[0034] After desiccation nitrogen permuted the inside of the 1l. [ which carried out copolymerization desiccation ] polymerization reactor with an agitator of the example 1 (1) ethylene of a comparison, and 1-octene, 0.5ml (1.0 mols/(l.)) of hexane solutions of 440ml of dry toluene, and 60ml of 1-octenes and triisobutylaluminum was prepared, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. Subsequently, 1.5ml (2.0 millimols / liter) of toluene dispersion liquid of the tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl anilinium obtained in the example 1 (1) and 4ml (0.5 millimols / liter) of toluene solutions of dicyclopentadienyl zirconium dichloride were put in, and the temperature up was immediately carried out to 80 degrees C. Subsequently, the polymerization was performed, having introduced ethylene gas and maintaining 3kg/cm<sup>2</sup> of total pressure at G. When 15 minutes after polymerization initiation passed, it becomes impossible to have controlled the temperature in a polymerization reactor uniformly, and the polymerization was suspended at this time. When the polymerization reactor was opened wide, it was admitted that a lot of copolymers had adhered to the wall and stirring aerofoil of a reactor. The obtained copolymer was 32.5g and [eta] was 2.3 (deciliter/g).



[0035] Instead of example 2 dicyclopentadienyl zirconium dichloride, the polymerization was performed like the example 1 except having used the dicyclopentadienyl zirconium JIMETOKI side. 38.4g of ethylene-octene copolymers with a melting point of 124 degrees C was obtained.  $[\eta]$  of the obtained polymer was 0.68 (decilit r/g).

[0036] The polymerization was performed like the example 1 except having not used example of comparison 2 triisobutylaluminum. Consequently, the polymer was not obtained.

[0037] 1.0ml (1.0 mols/(l.)) of hexane solutions of triisobutylaluminum was added to SHURENKUBIN of 100ml of catalytic reaction of example 3(1) 3 component as 46.5ml of hexanes, and a (c) catalyst component. Subsequently, stirring, 1.0ml (0.1 mols/(l.)) of hexane solutions of tetra-normal butoxytitanium was added as a (a) catalyst component, and it stirred for 10 minutes. Furthermore, 1.5ml (1.0 mols/(l.)) of toluene dispersion liquid of the tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl anilinium obtained in the example 1 (1) as a (b) catalyst component was added, further, it stirred for 60 minutes and catalytic reaction was performed. The obtained catalytic-reaction object was riped in the dark place under a room temperature for 15 hours.

[0038] (2) After the desiccation argon permuted the inside of the polymerization reactor with a 1l. agitator of ethylene and 1-octene which carried out copolymerization desiccation, dry 420ml of n-hexanes and 60ml of 1-octenes were taught, and the temperature up was carried out to 150 degrees C. Dry 20ml of n-hexanes and 1.0ml (1.0 mols/(l.)) of hexane solutions of triisobutylaluminum, and 10ml (20micro mol-Ti) of catalytic-reaction objects of the three above-mentioned component were put into catalyst injection tubing, and it introduced into ethylene gas and coincidence in the polymerization reactor. Supplying ethylene gas so that an ethylene partial pressure may maintain 24kg/cm<sup>2</sup> at G, the polymerization was performed for 5 minutes at 150 degrees C, and the following actuation was performed like the example 1. 3.5g of ethylene-octene copolymers with a melting point of 118 degrees C was obtained.  $[\eta]$  of the obtained polymer was 5.2 (deciliter/g).

[0039] After the desiccation argon permuted the inside of the 1l. [ which carried out copolymerization desiccation ] polymerization reactor with an agitator of example 4 (1) ethylene and 1-octene, dry 420ml of toluene and 60ml of 1-octenes were taught, and the temperature up was carried out to 150 degrees C. Dry 20ml of toluene and 1.0ml (1.0 mols/(l.)) of hexane solutions of triisobutylaluminum, 1.0ml (0.1 mols/(l.)) of toluene dispersion liquid of tetrapod (pentafluorophenyl) boric acid dimethyl anilinium, and 2ml (30 millimols / liter) of hexane dispersion liquid of a zirconium tetrachloride were put into catalyst injection tubing, and it introduced into ethylene gas and coincidence in the polymerization reactor. Supplying ethylene gas so that an ethylene partial pressure may maintain 24kg/cm<sup>2</sup> at G, the polymerization was performed for 5 minutes at 150 degrees C, and the following actuation was performed like the example 1. 2.7g of ethylene-octene copolymers with a melting point of 129 degrees C was obtained.  $[\eta]$  of the obtained polymer was 6.4 (deciliter/g).

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, like the above, stability and the ethylene system polymer which it is efficient, is moreover a low-melt point point, and was excellent in the moldability can be obtained, without using a lot of organic aluminum. therefore, the ethylene system polymer obtained by this invention, especially a line — low density polyethylene can be used effective in a film, a packing material, a heat insulator, foam, etc.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320246

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>  
C08F 10/02  
4/642  
識別記号  
MFG  
9053-4J  
F I

審査請求 未請求 請求項の数2 (全9頁)

(21) 出願番号 特願平4-132995

(22) 出願日 平成4年(1992)5月26日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 中長 健二

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内

(72) 発明者 船橋 英雄

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

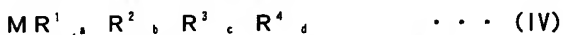
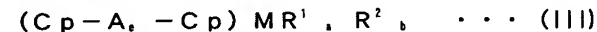
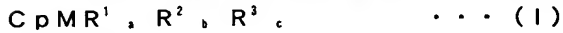
【目的】 安定かつ高効率なエチレン系重合体の製造方法の開発。

【構成】 原料としてエチレン、あるいはエチレンと少なくとも一種の $\alpha$ -オレフィン及び／又は非共役ジエンとの共重合体を製造するにあたり、触媒として (a) 周期律表第IVB 族遷移金属化合物、(b) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および (c) 有機アルミニウム化合物を用い、製造すべきエチレン系重合体の融点以上の温度で重合あるいは共重合してなるエチレン系重合体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料としてエチレン、あるいはエチレンと少なくとも一種の  $\alpha$ -オレフィンおよび／または非共役ジエンとの共重合体を製造するにあたり、触媒として (a) 周期律表第 IVB 族遷移金属化合物、(b) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および (c) 有機アルミニウム化合物を主成分として用い、製造すべきエチレン系重合体の融点以上の温度で重合あるいは共重合することを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【請求項 2】 成分 (a) が一般式 (I) ~ (IV)



(式中、M は周期律表第 IVB 族遷移金属、Cp は環状不飽和炭化水素または鎖状不飽和炭化水素基を示し、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に  $\sigma$  結合性の配位子、キレート性の配位子またはルイス塩基を示し、これらは互いに同一のものでも異なるものであってもよい。また、A は共有結合の架橋を示し、e は 0 ~ 6 の整数を示す。a, b, c および d はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。) のいずれかで表される化合物である請求項 1 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレン系重合体の製造方法に関し、詳しくは大量の有機アルミニウムを用いずに安定かつ効率よくエチレン系重合体を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 近年、新しい均一系触媒として、遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒が提案された (特開昭 58-19309 号公報)。この触媒は、非常に高活性で且つ優れた共重合性を有するが、アルミノキサンを大量に必要とするなどの問題があった。一方、アンモニウムを含有する特定の硼素錯体とメタロセン化合物とを触媒として用いる  $\alpha$ -オレフィンの重合方法も示されている (特表平 1-502036 号公報)。しかし、この方法で用いる触媒は重合活性が著しく低く、工業的に利用することは困難である。そこで、本発明者らの研究グループは、 $\alpha$ -オレフィン系重合体を大量の有機アルミニウム化合物を用いずに効率よく製造することが可能な方法として、遷移金属化合物、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物、および有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いることを提案した (特願平 3-339523 号明細書)。しかし、この提案では、スラリー重合を行っており、得られるエチレン系重合体は反応容器に付着するなど操作性が悪い場合

があり、十分に効率のよいエチレン系重合体の製造方法とは言えない。一方、操作性等を改良し、安定的且つ、効率的にポリマーを製造する方法として、触媒成分を担体に担持した触媒を用いることが提案されている (国際公開 91/09882 号公報, 特開平 3-234709 号公報, 特願平 4-19558 号明細書)。しかし、この方法では、触媒成分を担体に担持するために、特別な触媒調製設備が必要であり、多大な設備コストがかかる。さらには、触媒の調製が複雑になるため、必要な触媒を充分得られなくなる欠点がある。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、周期律表第 IVB 族遷移金属化合物、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および有機アルミニウム化合物を含む触媒を用いるとともに、重合温度を生成すべき重合体の融点以上の温度に設定することにより、目的とするエチレン系重合体を得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

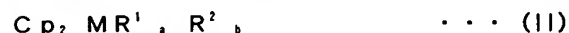
【0004】 すなわち、本発明は、原料としてエチレン、あるいはエチレンと少なくとも一種の  $\alpha$ -オレフィンおよび／または非共役ジエンとの共重合体を製造するにあたり、触媒として (a) 周期律表第 IVB 族遷移金属化合物、(b) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および (c) 有機アルミニウム化合物を主成分として用い、製造すべきエチレン系重合体の融点以上の温度で重合あるいは共重合することを特徴とするエチレン系重合体の製造方法を提供するものである。

【0005】 本発明では、原料としてエチレン、あるいはエチレンと少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンおよび／または非共役ジエンを用いる。つまり、エチレンを単独で用いてもよく、またエチレンと他の  $\alpha$ -オレフィンの 1 種またはそれ以上を併用しても、エチレンと 1 種またはそれ以上の非共役ジエンを併用してもよい。さらにエチレンと少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンと少なくとも 1 種の非共役ジエンを用いることもできる。ここで、 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン; 1-ヘキセン; 1-オクテン; 1-ノネン; 1-デセン; 1-ウンデセン; 1-ドデセン等の直鎖状モノオレフィン、3-メチルブテン-1; 3-メチルペンテン-1; 4-メチルペンテン-1; 2-エチルヘキセン-1; 2, 2, 4-トリメチルペンテン-1 等の分岐鎖モノオレフィン、さらにスチレン等の芳香核で置換されたモノオレフィンを挙げることができる。また、非共役ジエンとしては、炭素数 6 ~ 20 の直鎖状または分岐鎖を有する非共役ジオレフィンが好ましい。例えば、1, 5-ヘキサジエン; 1, 6-ヘプタジエン; 1, 7-オクタジエン; 1, 8-ノナジエン; 1, 9-デカジエン; 2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン; 1, 4-ジ

メチル-4-*t*-ブチル-2, 6-ヘプタジエン等が挙げられる。さらに、1, 5, 9-デカトリエン等のポリエンまたは5-ビニル-2-ノルボルネン等のエンドメチレン系環式ジエン類等を用いることができる。

【0006】本発明に用いられる触媒として、(a) 周期律表第IVB 族遷移金属化合物、(b) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物および

(c) 有機アルミニウム化合物が主成分として用いられる。本発明において (a) 触媒成分として用いられる化合物としては、一般式



または一般式



で示される化合物やその誘導体が好適である。前記一般式 (I) ~ (IV) において、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムなどの周期律表第IVB 族遷移金属を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基または置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基または鎖状不飽和炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立にσ結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、σ結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a, b, c および d はそれぞれ独立に0または1~4の整数。eは0または1~6の整数を示す。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はその2以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(II) 式および (III) 式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

【0007】上記一般式 (I) ~ (III) における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロ

ペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記 (I) ~ (IV) 式における R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数1~20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；N, N-ジメチルアニリン；ピリジン；2, 2'-ビピリジン；フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、鎖状不飽和炭化水素として、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソブレン；ペンタジエン；1-ヘキセンおよびこれらの誘導体、環状不飽和炭化水素として、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエンおよびこれらの誘導体などが挙げられる。また、上記 (III) 式における A の共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0008】前記一般式 (I) で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシチタン、(シクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(シクロペンタジエニル)トリフェニルチタン、(シクロペンタジエニル)トリベンジルチタン、(シクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(シクロペンタジエニル)トリメトキシチタン、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)チタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキ

10

20

30

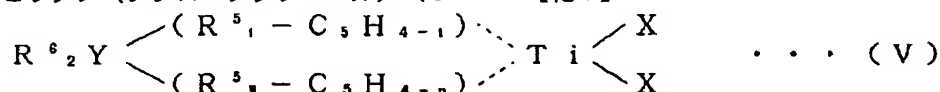
40

50

シ) チタン, (ジメチルシクロペンタジエニル) トリクロロチタン, (トリメチルシクロペンタジエニル) トリクロロチタン, (トリメチルシクロペンタジエニル) トリメチルチタン, (テトラメチルシクロペンタジエニル) トリクロロチタンなど、さらにはこれらにおいて、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0009】前記一般式(II)で表される化合物としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルチタン, 10 ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルチタン, ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルチタン, ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシチタン, ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタン, ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドチタン, ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドチタン, ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン, ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルチタン, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタン, 20 ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルチタン, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルチタン, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルチタン, (シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタンなど、さらにはこれらにおいて、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0010】また、前記一般式(III)で表される化合物としては、例えばエチレンビス(インデニル)ジメチルチタン, エチレンビス(インデニル)ジクロロチタン, エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルチタン, エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロチタン, ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタン, イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルチタン, イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9



【0014】で表される化合物またはその誘導体を挙げることができる。

【0015】前記一般式(V)中のYは炭素, ケイ素, ゲルマニウムまたはスズ原子,  $\text{R}^5_1 - \text{C}_5\text{H}_{4-1}$  および  $\text{R}^5_2 - \text{C}_5\text{H}_{4-2}$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基, tおよびuは1~4の整数を示す。ここで、 $\text{R}^5$ は水素原子, シリル基または炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくと

9-フルオレニル)ジクロロチタン, [フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルチタン, エチレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, シクロヘキサリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, シクロベンチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン, ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタン, ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロチタンなどが、さらには、これらにおいて、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

【0011】さらに、前記一般式(IV)で表される化合物としては、例えばテトラメチルチタン, テトラベンジルチタン, テトラメトキシチタン, テトラエトキシチタン, テトラブトキシチタン, テトラクロロチタン, テトラプロモチタン, ブトキシトリクロロチタン, ブトキシジクロロチタン, ビス(2, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ジメチルチタン, ビス(2, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ジクロロチタン, チタンビス(アセチルアセトナート)など、さらには、これらにおいて、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0012】さらに、本発明において、(a)触媒成分として、前記一般式(III)の中で、置換若しくは無置換の2個の共役シクロペンタジエニル基(但し、少なくとも1個は置換シクロペンタジエニル基である)が周期律表のIVA族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とする周期律表第IVB族遷移金属化合物を好適に用いることができる。このような化合物としては、例えば一般式(V)

【0013】

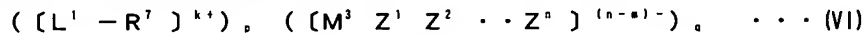
【化1】



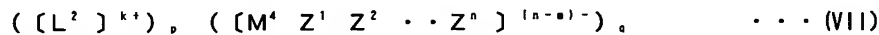
も片方のシクロペンタジエニル基には、Yに結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に $\text{R}^5$ が存在する。 $\text{R}^5$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基または炭素数1~20のアルコキシル基を示

す。Xは互いに同一であっても異なってもよく、R<sup>6</sup>も互いに同一であっても異なってもよい。

【0016】上記一般式(V)における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基；エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。Xの具体例としては、ハロゲン原子として F，Cl，Br，I、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基，エチル基，n-プロピル基，イソプロピル基，n-ブチル基，オクチル基，2-エチルヘキシル基，炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，フェノキシ基，炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基，トリル基，キシリル基，ベンジル基などが挙げられる。R<sup>6</sup>の



または



(但し、L<sup>2</sup>はM<sup>5</sup>，R<sup>8</sup> R<sup>9</sup> M<sup>6</sup>，R<sup>10</sup>；CまたはR<sup>11</sup> M<sup>6</sup>である)(式中、L<sup>1</sup>はルイス塩基、M<sup>3</sup>およびM<sup>4</sup>はそれぞれ周期律表のVB族，VIB族，VIIB族，VIII族，IB族，IIB族，IIIA族，IVA族およびVA族から選ばれる元素、好ましくはIIIA族，IVA族およびVA族から選ばれる元素、M<sup>5</sup>およびM<sup>6</sup>はそれぞれ周期律表のIIIB族，IVB族，VB族，VIB族，VIIB族，VIII族，IA族，IB族，IIA族，IIB族およびVIIA族から選ばれる元素、Z<sup>1</sup>～Z<sup>n</sup>はそれぞれ水素原子，ジアルキルアミノ基，炭素数1～20のアルコキシ基，炭素数6～20のアリールオキシ基，炭素数1～20のアルキル基，炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基，炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基，炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示し、Z<sup>1</sup>～Z<sup>n</sup>はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。R<sup>7</sup>は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基またはアリールアルキル基を示し、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基，インデニル基またはフルオレニル基、R<sup>10</sup>は炭素数1～20のアルキル基，アリール基，アルキルアリール基またはアリールアルキル基を示す。R<sup>11</sup>はテトラフェニルポルフィリン，フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。mはM<sup>3</sup>，M<sup>4</sup>の原子価で1～7の整数、nは2～8の整数、kは[L<sup>1</sup> - R<sup>7</sup>]，[L<sup>2</sup>]のイオン価数で1～7の整数、pは1以上の整数、q = (p × k) / (n - m)である。)で表される化合物である。

【0018】ここで、上記L<sup>1</sup>で示されるルイス塩基の

具体例としてはメチル基，エチル基，フェニル基，トリル基，キシリル基，ベンジル基などが挙げられる。このような一般式(V)の化合物としては、例えばジメチルシリレンビス(2，3，5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、さらにはチタンをジルコニウムまたはハフニウムに置換した化合物を挙げることができる。

【0017】本発明の方法においては、(b)触媒成分として、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物が用いられる。この化合物としては、前記(a)触媒成分の周期律表第IVB族遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるものであればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、一般式

具体例としては、アンモニア，メチルアミン，アニリン，ジメチルアミン，ジエチルアミン，N-メチルアニリン，ジフェニルアミン，トリメチルアミン，トリエチルアミン，トリ-n-ブチルアミン，N，N-ジメチルアニリン，メチルジフェニルアミン，ピリジン，p-プロモ-N，N-ジメチルアニリン，p-ニトロ-N，N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルフォスフィン，トリフェニルフォスフィン，ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類、ジメチルエーテル，ジエチルエーテル，テトラヒドロフラン，ジオキサンなどのエーテル類、ジエチルチオエーテル，テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類などが挙げられる。

【0019】また、M<sup>3</sup>およびM<sup>4</sup>の具体例としては、B，Al，Si，P，As，Sbなど、好ましくはBまたはP，M<sup>5</sup>の具体例としては、Li，Na，Ag，Cu，Br，Iなど、M<sup>6</sup>の具体例としては、Mn，Fe，Co，Ni，Znなどが挙げられる。Z<sup>1</sup>～Z<sup>n</sup>の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，n-ブトキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基としてフェノキシ基，2，6-ジメチルフェノキシ基，ナフチルオキシ基、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基，エチル基，n-プロピル基，イソプロピル基，n-ブチル基，n-オクチル基，2-エチルヘキシル基、炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基，p-トリル基，ベンジル基，4-tert-ブチルフェニル基，2，6-ジメチ

ルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基, 2, 4-ジメチルフェニル基, 2, 3-ジメチルフェニル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシル基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素基が挙げられる。R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>の具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基, プチルシクロペンタジエニル基, ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~5の整数である。

【0020】上記一般式(VI), (VII)の化合物の中では、M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup>が硼素であるものが好ましい。一般式(VI), (VII)の化合物の中で、具体的には、下記のものに特に好適に使用できる。例えば、一般式(VI)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルスルホニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸[メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム], テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸[ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム], テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム, テトラ(ペ

ンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニルメチル)硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルスルホニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェルホスホニウム, テトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムトウなどが挙げられる。

【0021】一方、一般式(VII)の化合物としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸(テトラフェニルポルフィリンマンガ), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム, テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルポルフィリンマンガ), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルポルフィリン鉄クロライド), テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルポルフィリン亜鉛), テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。また、前記一般式(VI), (VII)以外の化合物としては、例えば、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼酸, トリ[3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル]硼酸, トリフェニル硼酸なども使用することができる。

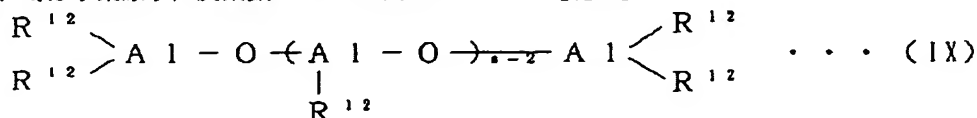
【0022】本発明においては、(c)成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式(VI)



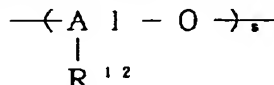
11

 $R^{12}, AlQ_3, \dots$  (VIII)

(式中、 $R^{12}$ は、炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基などの炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコ



【0024】(式中、 $R^{12}$ は、前記と同じである。sは重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40の整数である。)で表される鎖状アルミノキサン、および



【0026】(式中、 $R^{12}$ およびsは前記と同じである。)で表される環状アルキルアルミノキサンを挙げることができる。

【0027】前記一般式(VIII)、(IX)および(X)の化合物の中で好ましいものは、炭素数3以上のアルキル基、なかでも分枝アルキル基を少なくとも一種有するアルキル基含有アルミニウム化合物またはアルミノキサンである。特に好ましいのは、トリイソブチルアルミニウムまたは重合度7以上のアルミノキサンである。このトリイソブチルアルミニウムまたは重合度7以上のアルミノキサンあるいはこれらの混合物を用いた場合には、高い活性を得ることができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に制限はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

【0028】また、前記一般式(VIII)で表される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

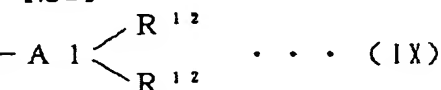
【0029】本発明の方法においては、(共)重合触媒として、(1)前記(a)成分、(b)成分および(c)成分の組合わせからなる触媒を用いてもよいし、(2)前記(a)成分と(b)成分と(c)成分とを予

12

キシ基またはハロゲン原子を示し、rは1~3の数である。)で表される化合物、一般式(IX)

【0023】

【化2】



一般式(X)

【0025】

【化3】

 $\dots (X)$ 

め接触させて得られた反応物を用いてもよい。上記

(1)の方法における各触媒成分の使用量については、

(a)成分が0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは0.001~1ミリモル/リットル、(b)成分が0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは0.001~1ミリモル/リットルおよび(c)成分がAl原子換算で0.01~500ミリモル/リットル、好ましくは0.05~100ミリモル/リットルの範囲にあり、かつ(b)成分/(a)成分モル比が0.01~100、好ましくは0.5~10および(c)成分/(a)成分モル比が0.1~2000、好ましくは5~1000の範囲にあるように各成分を用いるのが望ましい。

【0030】一方、前記(2)の方法においては、不活性溶媒中において不活性ガス雰囲気下、前記(a)成分と(b)成分と(c)成分とを接触させるが、この際、

(a)成分が0.01~100ミリモル/リットル、

(b)成分が0.01~100ミリモル/リットルおよび

(c)成分がAl原子換算で0.1~1000ミリモル/リットルの範囲にあるように各成分を用いるのが望ましく、特に次に示す条件

 $0.5 < [B] / [A] < 5$ 
 $0.5 < [C] / [A] < 500$ 

および

 $0.1 \text{ ミリモル/リットル} < [A]$ 

(ここで式中、[A]は接触場での(a)成分のモル濃度、[B]は接触場での(b)成分のモル濃度、[C]は接触場での(c)成分のモル濃度(Al原子換算)を示す。)を満たす場合、得られる接触物は(共)重合活性が著しく向上する。上記[B]/[A]が0.5以下では活性の向上効果が認められないし、5以上では(b)成分が無駄に使用される。また、[C]/[A]が0.5以下では活性の向上効果が不十分であるし、500以上では(c)成分が無駄に使用され、製品ポリマー中に多量のAl成分が残留する。さらに[A]が0.1ミリモル/リットル以下では接触反応速度が遅く、活性向上効果を十分に発揮させることが困難である。

【0031】本発明は、上記原料および触媒を用いてエチレン系重合体を製造する方法である。このエチレン系重合体の（共）重合にあたっては、反応系に上記原料および触媒を加え、製造すべきエチレン系重合体の融点以上の温度で重合あるいは共重合すればよい。この（共）重合温度については、製造すべきエチレン系重合体（目的とするエチレン系重合体）の融点以上の温度であれば特に制限はなく、適宜この範囲で選定することとなるが、通常は100～350℃、好ましくは120～250℃である。ここで、エチレン系重合体の融点未満の温度では、生成する重合体が反応器の内壁等に付着するため、重合体を安定的に効率良く製造することが困難である。一方、350℃を超えるなどあまり高温では触媒活性の低下を来す場合がある。また、（共）重合の方法としては、懸濁重合、溶液重合あるいは気相重合等種々の方法が挙げられるが、そのうち高温溶液重合が好ましい。触媒の添加方法は、特に制限はないが、（共）重合に用いる触媒を予め溶媒に溶解させておくことが好ましい。溶液（共）重合を行う場合、用いられる重合溶媒としては、通常のエチレン重合体の重合に用いられる溶媒であればよく、例えばヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等の不活性溶媒が挙げられる。また、エチレンや $\alpha$ -オレフィン等の原料モノマーを溶媒として用いることもできる。更に、（共）重合の際の圧力も制限されることはないが、通常0～150 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは0～100 kg/cm<sup>2</sup> Gである。

#### 【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例および比較例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

（1）テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムの合成

プロモペンタフルオロベンゼン 15.2 ミリモルとブチリチウム 15.2 ミリモルとから調製したペンタフルオロフェニルリチウムをヘキサン中で 4.5 ミリモルの三塩化硼素と反応させ、トリ（ペンタフルオロフェニル）硼素を白色固体として得た。得られたトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素 4.1 ミリモルとペンタフルオロフェニルリチウム 4.1 ミリモルとを反応させ、リチウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を白色固体として単離した。次に、リチウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 1.6 ミリモルとジメチルアニリン塩酸塩 1.6 ミリモルとを水中で反応させることにより、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムを白色固体として 11.4 ミリモル得た。生成物が目的生成物であることは、プロトン核磁気共鳴測定（<sup>1</sup>H-NMR）、同位体炭素核磁気共鳴測定（<sup>13</sup>C-NMR）で確

認した。

【0033】（2）エチレンと1-オクテンとの共重合  
乾燥した 1 リットルの攪拌機付き重合反応器内を乾燥アルゴンで置換した後、乾燥したトルエン 420 ミリリットルと1-オクテン 60 ミリリットルを仕込み、150℃まで昇温した。触媒投入管に、乾燥したトルエン 20 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（1.0 モル/リットル）0.5 ミリリットル、上記実施例（1）で得られたテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムのトルエン分散液（2.0 ミリモル/リットル）3.0 ミリリットル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドのトルエン溶液（0.5 ミリモル/リットル）8 ミリリットルを入れ、エチレンガスと同時に、重合反応器内に導入した。エチレン分圧が 24 kg/cm<sup>2</sup> を保つようにエチレンガスを供給しながら、150℃で5分間重合を行った。重合終了後、過剰量のイソプロパノールを導入することで、重合を停止した。重合反応器の内容物を多量のメタノール中に投入して脱灰した。ポリマーをろ過・分別し、80℃で4時間、減圧乾燥し、融点 124℃のエチレン-オクテン共重合体 68.3 g を得た。得られた重合体の 135℃、溶媒デカリンにおける極限粘度数〔 $\eta$ 〕は 0.66（デシリットル/g）であった。

#### 【0034】比較例 1

（1）エチレンと1-オクテンとの共重合

乾燥した 1 リットルの攪拌機付き重合反応器内を乾燥窒素で置換した後、乾燥したトルエン 440 ミリリットルと1-オクテン 60 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（1.0 モル/リットル）0.5 ミリリットルを仕込み、70℃まで昇温した。次いで、実施例 1（1）で得られたテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウムのトルエン分散液（2.0 ミリモル/リットル）1.5 ミリリットル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドのトルエン溶液（0.5 ミリモル/リットル）4 ミリリットルを入れ、ただちに、80℃に昇温した。次いで、エチレンガスを導入し、全圧を 3 kg/cm<sup>2</sup> G に保ちながら、重合を行った。重合開始後 15 分を経過した時点で、重合反応器内の温度を一定に制御することができなくなり、この時点で、重合を停止した。重合反応器を開放したところ、反応器の内壁や攪拌翼に多量の共重合体が付着しているのが認められた。得られた共重合体は 32.5 g であり、〔 $\eta$ 〕は 2.3（デシリットル/g）であった。

#### 【0035】実施例 2

ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの代わりに、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジメトキサイドを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。融点 124℃のエチレン-オクテン共重合体 38.4 g を得た。得られた重合体の〔 $\eta$ 〕は 0.68（デシリットル/g）であった。

## 【 0 0 3 6 】 比較例 2

トリイソブチルアルミニウムを用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。その結果、重合体は得られなかった。

## 【 0 0 3 7 】 実施例 3

## ( 1 ) 3 成分の接触反応

1 0 0 ミリリットルのシュレンクビンに、ヘキサン 46. 5 ミリリットル、( c ) 触媒成分としてトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( 1. 0 モル / リットル ) 1. 0 ミリリットルを加えた。次いで、攪拌しながら、

( a ) 触媒成分としてテトラノルマルブトキシチタンのヘキサン溶液 ( 0. 1 モル / リットル ) 1. 0 ミリリットルを加え、1 0 分間攪拌した。さらに、( b ) 触媒成分として実施例 1 ( 1 ) で得られたテトラ ( ペンタフルオロフェニル ) 硼酸ジメチルアニリニウムのトルエン分散液 ( 1. 0 モル / リットル ) 1. 5 ミリリットルを加え、さらに、6 0 分間攪拌して接触反応を行った。得られた接触反応物を 1 5 時間、室温下の暗所で熟成した。

【 0 0 3 8 】 ( 2 ) エチレンと 1 - オクテンとの共重合  
乾燥した 1 リットル攪拌機付き重合反応器内を乾燥アルゴンで置換した後、乾燥した n - ヘキサン 4 2 0 ミリリットルと 1 - オクテン 6 0 ミリリットルを仕込み、1 5 0 ° C まで昇温した。触媒投入管に、乾燥した n - ヘキサン 2 0 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( 1. 0 モル / リットル ) 1. 0 ミリリットル、上記 3 成分の接触反応物 1 0 ミリリットル ( 2 0 μ モル - T i ) を入れ、エチレンガスと同時に、重合反応器内に導入した。エチレン分圧が 2 4 k g / c m<sup>2</sup> G に保つようにエチレンガスを供給しながら、1 5 0 ° C で 5 分間重合を行い、以下の操作を実施例 1 と同様に行った。融

点 1 1 8 ° C のエチレン - オクテン共重合体 3. 5 g を得た。得られた重合体の [ η ] は 5. 2 ( デシリットル / g ) であった。

## 【 0 0 3 9 】 実施例 4

## ( 1 ) エチレンと 1 - オクテンとの共重合

乾燥した 1 リットルの攪拌機付き重合反応器内を乾燥アルゴンで置換した後、乾燥したトルエン 4 2 0 ミリリットルと 1 - オクテン 6 0 ミリリットルを仕込み、1 5 0 ° C まで昇温した。触媒投入管に、乾燥したトルエン 2 0 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( 1. 0 モル / リットル ) 1. 0 ミリリットル、テトラ ( ペンタフルオロフェニル ) 硼酸ジメチルアニリニウムのトルエン分散液 ( 0. 1 モル / リットル ) 1. 0 ミリリットル、四塩化ジルコニウムのヘキサン分散液 ( 3 0 ミリモル / リットル ) 2 ミリリットルを入れ、エチレンガスと同時に、重合反応器内に導入した。エチレン分圧が 2 4 k g / c m<sup>2</sup> G に保つようにエチレンガスを供給しながら、1 5 0 ° C で 5 分間重合を行い、以下の操作を実施例 1 と同様に行った。融点 1 2 9 ° C のエチレン - オクテン共重合体 2. 7 g を得た。得られた重合体の [ η ] は 6. 4 ( デシリットル / g ) であった。

## 【 0 0 4 0 】

【 発明の効果 】 以上の如く、本発明によれば、大量の有機アルミニウムを用いずに安定かつ効率よく、しかも低融点であって成形性に優れたエチレン系重合体を得ることができる。したがって、本発明で得られるエチレン系重合体、特に線状低密度ポリエチレンは、フィルム、包装材、断熱材、発泡材等に有効に利用することができる。